

X

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160358

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C23C 22/83

(21)Application number : 10-334327

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 25.11.1998

(72)Inventor : TOKI TAMOTSU

HORI MASAHIKO

TAKEBAYASHI HIROSHI

HIROSE YOZO

(54) HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart excellent press formability to a steel sheet by composing an oxidized film provided on a galvanizing layer of an Fe oxide, a Zn oxide and/or an Al oxide and specifying the coating weight of these oxides and the surface roughness of the oxidized film.

SOLUTION: In a galvanized steel sheet provided with an oxidized film on a galvanizing layer, the oxidized film is composed of an Fe oxide (such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or the like), a Zn oxide [such as ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> or the like] and/or an Al oxide (such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or the like). As to the coating weight of these oxides, as Fe, it is controlled to 1 to 500 mg/m<sup>2</sup>, desirably to 10 to 400 mg/m<sup>2</sup>, and the coating weight of Zn and/or Al satisfies the inequality of  $1 \text{ mg/m}^2 \leq (\text{Zn}/50 + \text{Al}/2) \leq 30 \text{ mg/m}^2$  [the units of Zn and Al are mg/m<sup>2</sup>]. Moreover, the surface roughness of the oxidized film is controlled to  $\leq 1.2 \text{ } \mu\text{m}$ , desirably to  $\leq 0.9 \text{ } \mu\text{m}$  by the arithmetic average roughness (Ra) defined by JIS-B0601.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(0039)-(0040)  
steel

(0019)-(0023) oxide

(0041) galvanneal

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3397150

[Date of registration] 14.02.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP02000160358A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000160358 A

TITLE: HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET

PUBN-DATE: June 13, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKI, TAMOTSU	N/A
HORI, MASAHIKO	N/A
TAKEBAYASHI, HIROSHI	N/A
HIROSE, YOZO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO METAL IND LTD	N/A

APPL-NO: JP10334327

APPL-DATE: November 25, 1998

INT-CL (IPC): C23C022/83

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To impart excellent press formability to a steel sheet by composing an oxidized film provided on a galvanizing layer of an Fe oxide, a Zn oxide and/or an Al oxide and specifying the coating weight of these oxides and the surface roughness of the oxidized film.

**SOLUTION:** In a galvanized steel sheet provided with an oxidized film on a galvanizing layer, the oxidized film is composed of an Fe oxide (such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or the like), a Zn oxide [such as ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> or the like] and/or an Al oxide (such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or the like). As to the coating weight of these oxides, as Fe, it is controlled to 1 to 500 mg/m<sup>2</sup>, desirably to 10 to 400 mg/m<sup>2</sup>, and the coating weight of Zn and/or Al satisfies the inequality of  $1 \text{ mg/m}^2 \leq (\text{Zn}/50 + \text{Al}/2) \leq 30 \text{ mg/m}^2$  [the units of Zn and Al are mg/m<sup>2</sup>]. Moreover, the surface roughness of the oxidized film is controlled to  $\leq 1.2 \text{ }\mu\text{m}$ , desirably to  $\leq 0.9 \text{ }\mu\text{m}$  by the arithmetic average roughness (Ra) defined by JIS-B0601.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the melting zinc system plating steel plate which is a zinc system plating steel plate equipped with the oxide film on the zinc system plating layer, and this oxide film consists of Fe system oxide, a Zn system oxide, and/or an aluminum system oxide, and the amount of 1 - 500 mg/m<sup>2</sup>, Zn, and/or aluminum fills [ the coating weight ] the relation of the following formula as Fe, and is characterized by the surface roughness of this oxide film being 1.2 micrometers or less in arithmetic mean granularity.;

The unit of 1 mg/m<sup>2</sup>  $\leq (50 + \text{aluminum} [ \text{Zn} ] / 2) \leq 30$  mg/m<sup>2</sup>, however Zn and aluminum is mg/m<sup>2</sup>.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the zinc system plating steel plate excellent in press-forming nature suitable as materials, such as an automobile, home electronics, and a building.

[0002]

[Description of the Prior Art] Press forming of the materials, such as an automobile, home electronics, and a building, is carried out, and they are assembled, painted and used in many cases. As a material used for these, it is cheap, and the melting zinc system plating steel plate which is excellent in corrosion resistance is used widely. It is made important for many engine performance, such as press-forming nature, paintwork or chemical conversion nature as a paint substrate, weldability, or an adhesive property, to be excellent in a melting zinc system plating steel plate in addition to corrosion resistance.

[0003] Among zinc system plating steel plates, since the plating layer is elasticity, in case a steel plate slides on a metal mold front face at the time of processing of press forming etc., an adhesion phenomenon arises between a plating layer and a metal mold front face, the piece of plating to which surface damages, such as excoriation, occurred and exfoliated on the plating front face pushes in a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and it has problems, such as becoming the cause of a defect. When using a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet for the exterior parts of an automobile etc., in order to improve paint film adhesion and spot welding nature, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which used the plating layer as the Fe-Zn alloy is used. At the time of press forming, powdering (powdering) of a plating layer and the phenomenon (flaking) of exfoliating in a thin film integrated circuit may occur, the piece of exfoliation may adhere to metal mold, and an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet may cause a pushing crack.

[0004] In order to solve such a trouble, metal plating is further performed to a plating layer front face, or the technique of raising the sliding nature between metal mold and a plating layer is indicated by the approach of making various kinds of oxides adhere etc.

[0005] The zinc system plating steel plate which equipped the front face with the coat which contains in JP,3-287784,A one sort of the group which consists of Zn oxide, Mn oxide and a phosphoric acid and Mo oxide, a W oxide, and a V oxide, or two sorts or more is indicated. Although this steel plate aims at having press-forming nature, chemical conversion nature, and weldability, there is a problem of some metallic oxides dissolving and polluting chemical conversion liquid.

[0006] The manufacture approach of the plating steel plate which forms an iron system alloy electroplating layer on an alloying hot-dip-zincing layer is indicated by JP,4-202786,A and JP,4-202787,A. These prepare the electroplating layer which has detailed irregularity in a front face as a middle plating layer on an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and they are the approaches of giving iron system alloy electroplating on it, and according to the effectiveness of the above-mentioned middle plating layer, the crack initiation of the plating layer which is easy to produce at the time of press forming is prevented, and they aim at raising electropainting nature and a moldability. However, with the technique currently indicated here, since it was necessary to prepare a multilayer

electroplating layer on a hot-dipping layer, there was a problem that a manufacturing cost was high.

[0007] The zinc system plating steel plate equipped with the Fe-nickel-O system coat on the zinc system plating layer is indicated by JP,8-158066,A. For this steel plate, the coating weight of the above-mentioned coat is 10-1500mg/m<sup>2</sup> by total quantity conversion of the metallic element in the above-mentioned coat. It is in within the limits and has the coat which contains oxygen 0.5 to 30%. However, the steel plate currently indicated here is heated in an oxidizer, atmospheric air, and the mixed ambient atmosphere of ozone, when an oxygen content is adjusted, it is, and a manufacturing cost benefits high the increment in a routing counter required for supply management and heat-treatment of an oxidizer etc. Moreover, since the management precision of an oxygen content is not good, there is a problem that the improvement effect of press-forming nature is not enough.

[0008] The conventional alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has good chemical conversion nature and spot welding nature after press forming, and if press-forming nature is removed, it has the engine performance good as materials, such as a sheathing application of an automobile, and home electronics.

[0009] Although it was desirable to have raised press-forming nature, maintaining the good engine performance with which the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is equipped, as stated above, the technique indicated until now was not enough as the improvement effect.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention does not have damage on the front face on the occasion of press working of sheet metal, and is to offer the hot-dip-zincing system steel plate in which a moldability, chemical conversion nature, etc. were synthetically excellent.

[0011]

[Means for Solving the Problem] While lessening deformation resistance of the plating layer by metal mold and raising sliding nature by covering a plating layer front face by the coat more nearly hard than a plating layer, metallic contact with a plating layer can be prevented and the adhesion phenomenon between a plating layer and metal mold can be prevented.

[0012] What is necessary is just to make the coat containing calcium compounds, such as Cl compounds, such as S compounds, such as a coat with sufficient affinity with a press oil, for example, nickel, Mn oxide, or sulfurized oil fat that has a track record as an extreme pressure additive, and chlorinated paraffin, and phosphoric-acid zinc calcium, etc. \*\* in preparation for a plating layer front face by hard, if it aims only at the improvement of the sliding nature of a hot-dip-zincing layer. However, by this approach, after giving these coats, the check of the chemical conversion engine performance, the check of the adhesive ability by adhesives, a corrosion resistance check, etc. need to check many engine performance. For example, if it is a material for automobile sheathing, when the final check of the engine performance of a material will take great costs, such as real vehicle test evaluation, and a man day, by the time it obtains an evaluation result, a long period of time will be required.

[0013] It is known that the oxide film of a metallic element has a very hard thing. Therefore, in order to improve sliding nature without reducing engine performance other than press-forming nature, it is good to have the oxide film which has chemical composition the same as that of the alloying hot-dip-zincing layer which has a track record over chemical conversion nature or spot welding nature from the former, or similar.

[0014] this invention persons have improved sliding nature from such a viewpoint, without reducing engine performance other than press-forming nature, and the relation between a these oxides' existence condition and various kinds of engine performance as a plating steel plate was studied in the detail as an oxide film which moreover does not need facility reconstruction etc. but can be given cheaply paying attention to the oxide of Fe system, aluminum system, and Zn system. consequently, both press-forming nature, chemical conversion nature, and electropainting nature were good because these oxides consider as the specific oxide film with which it comes out comparatively and is intermingled, and the knowledge of there being conditions which cost can moreover manufacture at a low price was carried out.

[0015] In order to have maintained chemical conversion nature etc. good, after choosing the element of

an oxide film as mentioned above, it is important that these oxide films are made not to be destroyed till press-forming completion further. It is easy to generate especially destruction of an oxide film by the part which planar pressure with metal mold increases locally by the heights on a coat. In order to lessen the increment in planar pressure in such a local part, it is smooth and it good to consider as the large plating front face of a touch area.

[0016] It is completed based on these knowledge and this invention has the summary in the following zinc system plating steel plate.

[0017] It is the zinc system plating steel plate which is a zinc system plating steel plate equipped with the oxide film on the zinc system plating layer, and this oxide film consists of Fe system oxide, a Zn system oxide, and/or an aluminum system oxide, and the amount of 1 - 500 mg/m<sup>2</sup>, Zn, and/or aluminum fills [ the coating weight ] the relation of the following formula as Fe, and is characterized by the surface roughness of this oxide film being 1.2 micrometers or less in arithmetic mean granularity.; the unit of 1 mg/m<sup>2</sup>  $\leq (50 + \text{aluminum [ Zn/2 ]}) \leq 30$  mg/m<sup>2</sup>, however Zn and aluminum -- mg/m<sup>2</sup> it is .

[0018]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of the operation of this invention to the following is explained to a detail.

[0019] (1) Oxide film;

Fe system oxide: Since there is an operation which controls the adhesion phenomenon over the metal mold of the increase of hardness and the plating layer of a plating layer front face when Fe system oxide is made to contain in an oxide film, make it contain as a principal component of an oxide film. as the gestalt of Fe system oxide -- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> etc. -- although it is, it is not necessary to limit to these [ for example, ]

[0020] The content of Fe system oxide is 1 mg/m<sup>2</sup> as Fe. In not filling, since it may be destroyed when a plating layer contacts metal mold, there is no press-forming nature improvement effect. They are 10 mg/m<sup>2</sup> preferably. It is above.

[0021] The content of Fe system oxide is 500mg/m<sup>2</sup> as Fe. If it exceeds, the supply of Fe ion for obtaining the coating weight of only this will be needed, and it will become disadvantageous in cost for a short time. For this reason, they are 500 mg/m<sup>2</sup> as Fe. It considers as the following. Preferably, it is 400 mg/m<sup>2</sup>. It is the following.

[0022] Zn system oxide and aluminum system oxide: Each of Zn system oxides and system oxides of aluminum has the operation which raises the sliding nature of a plating layer and raises press-forming nature. For this reason, such oxide coating weight is mg/m<sup>2</sup>. The value calculated by  $(50 + \text{aluminum [ Zn/2 ]})$  from Zn in the oxide which expressed with the unit, and/or the amount of aluminum is 1 mg/m<sup>2</sup>. It considers as the above. They are 5 mg/m<sup>2</sup> preferably. It is above.

[0023] If the coating weight of Zn system oxide and aluminum system oxide increases too much, chemical conversion nature will deteriorate. For this reason, the coating weight of these oxides is 30 mg/m<sup>2</sup> as a value calculated by the above-mentioned  $(50 + \text{aluminum [ Zn/2 ]})$ . It considers as the following. They are two or less 20 mg/m<sup>2</sup> preferably. here -- the unit of Zn and aluminum -- mg/m<sup>2</sup> it is .

[0024] About the plating steel plate which changed various presentations of an oxide, the above-mentioned formula investigates the sliding nature and chemical conversion nature, and is experientially called for from those results. That in which it has influenced the above-mentioned multiplier that the aluminum system oxide is harder than Zn system oxide before and after 10 times etc. is conjectured.

[0025] as Zn system oxide -- for example, ZnO and Zn(OH)<sub>2</sub> etc. -- as aluminum system oxide -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. -- although it is, it is not necessary to limit to these

[0026] (2) Surface roughness of an oxide film; when the irregularity on the front face of an oxide film is intense, the heights are crushed with metal mold in the time of press forming etc., and the deformation resistance may lead to the increment in coefficient of friction. Moreover, if it is destroyed when the oxide film of heights contacts metal mold, and a plating layer is exposed, a sliding nature improvement effect will be spoiled remarkably. In order to avoid such fault, the front face of an oxide film is made

smooth and it is necessary to make it the local increment in planar pressure not arise.

[0027] By this invention, in order to realize this, surface roughness of an oxide film is set to 1.2 micrometers or less by the arithmetic mean granularity (Ra) defined by JIS-B0601. Preferably, it is 0.9 micrometers or less.

[0028] (3) Plating layer; as a plating layer equipped with the oxide film of this invention, various kinds of well-known zinc system plating is applicable. For example, the metal kind of a plating layer can apply the zinc system alloy plating which consists of one sort in the group which serves as Zn from Fe, Mg, nickel, Cr, Si, Mn, and a misch metal, or two sorts or more besides Zn.

[0029] In order to control development of the alloy layer in a base material steel plate and a plating layer interface and to receive the moldability of a plating layer, it is good for a plating layer to make aluminum contain. As for aluminum content in that case, it is desirable to consider as 0.05 to 0.30 % of the weight. Moreover, in order to raise the corrosion resistance of a plating layer, aluminum could be made to contain 70 or less % of the weight.

[0030] When a plating layer is Fe-Zn alloying hot dip zincing, it is good for Fe content in a plating layer to consider as 8 - 15 % of the weight to the weight of a plating layer. When not filling Fe content to 8% of the weight, possibility that zeta phase remains near the front face of a plating layer is high. zeta phase tends to form a big and rough columnar crystal, the front face of a plating layer becomes coarse in that case, and the press-forming nature of a plating steel plate may be spoiled. It is 9 % of the weight or more more preferably. If Fe content exceeds 15 % of the weight, it will become easy to generate powdering at the time of press forming. It is 12 or less % of the weight more preferably.

[0031] When a plating layer is a zinc system alloy-plating layer containing alloy elements other than Fe, in the case of two or more sorts, it is good [ the content of the alloy element ] for the sum total to consider as 10 or less % of the weight 5 or less % of the weight per sort.

[0032] The coating weight of plating is constraint of the ease or powdering of coating weight control not occurring, although it is arbitrary to per [ 30 ] one side - 150 g/m<sup>2</sup>. Carrying out is desirable. Although the class of plating is arbitrary, since it is cheap, hot dipping is suitable. However, electroplating, vacuum evaporation plating, nonelectrolytic plating, etc. may be used.

[0033] A cold rolled steel plate and a hot rolled steel plate are suitable for the class of steel plate used as a plating base material. The chemical composition of a base material can apply the alloy steel which made Si, Mn, P, Cr, nickel, Cu, Ti, Nb, V, etc. contain suitably, in order to manufacture the super-low carbon steel, the low-carbon steel, or the high intensity steel plate which made Ti, Nb, etc. contain if needed. What is necessary is just to perform hot dip zincing and alloying processing by the well-known approach. Any of only both sides of a base material or one side may give hot dip zincing.

[0034] Although especially the oxide film formation approach in the zinc system plating steel plate of this invention is not specified, it is easy to manufacture by the following approaches, and it is suitable for it.

[0035] First, in order to make a plating layer front face equipped with Fe system oxide, it is easy to process for the zinc system plating steel plate used as a base material to be immersed in a with a pH of about two to four which made Fe ion contain acidic solution about 1 to 30 seconds, and to make a plating layer front face carry out the permutation deposit of the Fe, and since cost is also cheap, it is desirable. In order to obtain predetermined coating weight for a short time, you may electroplate in the acidic solution which made Fe ion contain.

[0036] that Zn system oxide holds the steel plate heated at 30-250 degrees C by temperature:30-250 degree C and the high-humidity/temperature atmosphere beyond relative humidity:80% after making a plating layer front face carry out specified quantity formation of the Fe system oxide \*\*\*\* -- ZnO and Zn (OH)<sub>2</sub> etc. -- the approach of applying the solution which made water distribute a zinc system oxide, and drying and giving is also suitable.

[0037] for forming aluminum system oxide -- the case of a zinc system oxide -- the same -- aluminum 2O<sub>3</sub> and aluminum (OH)<sub>3</sub> etc. -- it is good to apply the emulsion water solution which distributed aluminum system oxide, and to dry. Since aluminum contained in the plating layer oxidizes preferentially during the alloying processing performed after hot dip zincing when the zinc system



plating steel plate used as a base material is an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which used the plating layer as the Fe-Zn alloy, this phenomenon may be used. In that case, since it is dependent also on aluminum content in a plating layer, the amount of aluminum system oxide is good to make aluminum concentration of the plating bath at the time of carrying out hot dip zincing into 0.09 % of the weight or more.

[0038] In order to make surface roughness of an oxide film smooth, approaches, such as making smooth the front face of the alloying hot-dip-zincing layer before making smooth the front face of the base material before galvanizing or preparing an oxide film, are suitable. According to the approaches, like surface grinding and surface roughness perform slight rolling using a small roll, it is easy in order to make it smooth.

[0039]

[Example] Hot dip zincing was given on the conditions which use vertical mold hot-dip-zincing equipment for the cold rolled steel plate (base material) whose thickness which has the chemical composition shown in Table 1 is 0.7mm, and are described in it below.

[0040]

[Table 1]

化学組成 (重量%, 残: Feおよび不可避免の不純物)								
C	Si	Mn	P	S	solAl	Ti	Nb	N
0.003	0.02	0.25	0.02	0.01	0.025	0.03	0.01	0.0025

[0041] Hot dip zincing or a melting Zn-aluminum system alloy plating was performed to the above-mentioned base material on condition that the following. Hot dip zincing carried out cleaning washing of the base material with the 75-degree C NaOH solution, and hydrogen gas 20 volume % and the remainder consisted of nitrogen gas, and it gave annealing which heats at 820 degrees C and is held for 60 seconds in the ambient atmosphere of -40 degrees C of dew-points. Then, a steel plate is cooled to near the melting zinc plating bath temperature, after being immersed in the 460-degree C melting zinc plating bath which contains aluminum 0.07 to 0.3% of the weight for 2 seconds, high pressure gas is sprayed, and it is coating weight at per one side 60 g/m<sup>2</sup> It adjusted, it cooled to ordinary temperature and the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet was manufactured. Alloying processing which is immersed in a 500-degree C salt bath, and is further held for 15 - 30 seconds in some galvanized steel sheets was performed, and it considered as the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet.

[0042] Moreover, other base materials were used, it was immersed in the hot-dipping bath which consists of Si Zn-5-% of the weight aluminum or Zn-55-% of the weight aluminum-1.6% of the weight, and the melting Zn-aluminum system alloy-plating steel plate was produced. Each of various kinds of above-mentioned steel plates performed temper rolling after that using the reduction roll whose surface roughness is 0.3-1.5 micrometers. The elongation percentage in that case was made into 0.8%.

[0043] It is FeSO<sub>4</sub> to the sulfuric-acid water solution which set the steel plate after temper rolling to pH2. It was immersed in the solution which it dissolved [ solution ] at a various rate and made Fe ion contain in the 10-100g [ /l. ] range, and Fe was made to adhere to a plating layer front face. Temperature of the above-mentioned solution was made into 20-60 degrees C, immersion time amount was changed, and various coating weight was changed. Subsequently, the above-mentioned steel plate temperature was heated in atmospheric air to temperature various in the range of 30-200 degrees C, and it inserted in the processing tub which has an atmospheric gas ambient atmosphere with a% [ of relative humidity ] of 98, and a temperature of 60 degrees C, held for 10 seconds, and oxidation of Fe and Zn was promoted. Moreover, the amount of aluminum in an oxide changed aluminum concentration of a plating bath, and was adjusted.

[0044] The chemical composition of a plating layer extracted the test piece of 25mmphi from the plating steel plate after each temper rolling, dissolved the plating layer using the solution of hydrochloric acid which does 0.5 volume % content of the inhibitor of 10 % of the weight and marketing of HCl, and measured this by the ICP spectral-analysis method.

[0045] The coating weight of an oxide film was immersed in the water solution (temperature is a room

temperature) which contains Br<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> OH 0.5% of the weight in the test piece, dissolved the plating layer, separated residue, remelted it with the hydrochloric acid, and measured this by the ICP spectral-analysis method.

[0046] The following approach estimated the engine performance of each plating steel plate.

Powdering [-proof] nature: Extract a disc-like test piece with a diameter of 60mm from a plating steel plate, and it is the slushing oil of marketing to the both sides 2 g/m<sup>2</sup>. At a rate, oiling was carried out and cupping was carried out on condition that punch diameter:30mm, dice hole diameter:35.4mm, die-radius:3mm, and blank holder force:500kgf. Washing removal of the piece of plating exfoliation adhering to mold goods was carried out, the weight of mold goods was measured, and the difference with the test piece weight before a cupping trial was evaluated as an amount of powdering of a plating layer.

[0047] Sliding nature: The test piece with a width of face [ of 30mm ] and a die length of 270mm was extracted from the plating steel plate, and the high planar pressure U die-forming trial was carried out.

[0048] Drawing 1 is the perspective view showing the outline of the testing device used for a high planar pressure U die-forming trial. For a test piece and 2, as for punch and 4, a dice and 5 are [ a sign 1 / a bead and 6 ] blank holders in drawing 1. A test piece 1 is placed on the 2nd page of a dice, various blank holder force is made to act on a test piece 1 through the bead 4 prepared in the inferior surface of tongue of a blank holder 6, a test piece 1 is pushed against a dice side, and a test piece 1 is fabricated in U mold by dropping punch 5 and stuffing a test piece 1 into the dice slot 3. It is the slushing oil of marketing to both sides of a test piece 1 2 g/m<sup>2</sup>. Apply at a rate and the pushing rate of punch 5 is considered as a part for 60mm/. The shaping force (F) in which it was made to act on the punch 5 at the time of changing the blank holder force (P) variously and doing U shaping of it in the range of 750-1500kgf was measured, it asked for coefficient of friction ( $\mu$ ) between a steel plate front face and a tool from change of the shaping force accompanying change of the blank holder force, and the size estimated the sliding nature of a plating layer.

[0049] Chemical-conversion nature: The test piece was degreased and chemical conversion was performed using commercial processing liquid according to the predetermined procedure. The homogeneity of a chemical film was observed by SEM and the following criteria estimated chemical conversion nature.

[0050]

O : the coat is formed in homogeneity.

\*\* : There is a part in which the coat is not formed.

x : The coat is not formed at all.

The result obtained in Table 2 is shown.

[0051]

[Table 2]

試験 番号	めっき層 化学組成 (wt%) (注1)		酸化皮膜 表面粗度 R <sub>a</sub> (μm)	酸化皮膜付着量 (mg/m <sup>2</sup> )				摩擦 係数	化成 処理性	パウダ リング量 (mg)	備考
	Al	Fe		Fe	Zn	Al	$\frac{Zn + Al}{50 + 2}$				
1	0.2	0	0.6	250	500	20	20.0	0.15	○	2	○
2	0.2	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9	0.25	○	2	×
3	0.2	10	0.9	* 0.5	500	20	20.0	0.28	○	14	×
4	0.2	10	0.9	1.2	500	20	20.0	0.25	○	14	○
5	0.2	10	0.9	11	500	20	20.0	0.21	○	15	○
6	0.2	10	0.9	102	500	20	20.0	0.18	○	15	○
7	0.2	10	0.9	250	500	20	20.0	0.17	○	15	○
8	0.2	10	0.9	480	500	20	20.0	0.15	○	15	○
9	0.2	10	0.9	250	19	1	* 0.9	0.30	○	14	×
10	0.2	10	0.9	250	49	1	1.5	0.25	○	14	○
11	0.2	10	0.9	250	98	1	2.5	0.23	○	15	○
12	0.2	10	0.9	250	260	1	5.7	0.20	○	15	○
13	0.2	10	0.9	250	500	1	10.5	0.19	○	15	○
14	0.2	10	0.9	250	780	1	16.1	0.18	○	15	○
15	0.2	10	0.9	250	1120	1	22.9	0.17	○	15	○
16	0.2	10	0.9	250	1465	1	29.8	0.16	○	18	○
17	0.2	10	0.9	250	1630	1	* 33.1	0.14	△	16	×
18	0.2	10	0.9	250	49	0.5	1.2	0.25	○	14	○
19	0.2	10	0.9	250	49	1	1.5	0.25	○	14	○
20	0.2	10	0.9	250	49	5	3.5	0.22	○	14	○
21	0.2	10	0.9	250	49	12	7.0	0.20	○	14	○
22	0.2	10	0.9	250	49	20	11.0	0.19	○	15	○
23	0.2	10	0.9	250	49	38	20.0	0.17	○	15	○
24	0.2	10	0.9	250	49	67	29.5	0.16	○	15	○
25	0.2	10	0.9	250	49	65	* 33.5	0.14	△	15	×
26	0.2	10	0.9	250	260	5	7.7	0.20	○	14	○
27	0.2	10	0.9	250	250	38	24.2	0.17	○	14	○
28	0.2	10	0.9	250	1120	5	24.9	0.16	○	15	○
29	0.2	10	0.9	250	780	20	25.6	0.16	○	15	○
30	0.2	10	0.9	250	1630	65	* 65.1	0.12	×	18	×
31	0.2	7	* 1.3	250	500	20	20.0	0.28	○	13	×
32	0.2	8	1.2	250	500	20	20.0	0.18	○	15	○
33	0.2	14	0.9	250	500	20	20.0	0.16	○	18	○
34	0.2	10	0.7	250	500	20	20.0	0.15	○	15	○
35	0.2	10	1.2	250	500	20	20.0	0.22	○	15	○
36	0.2	10	* 1.4	250	500	20	20.0	0.28	○	15	×
35	0.2	10	* 1.6	250	500	20	20.0	0.30	○	15	×
36	5.0	0	0.6	250	500	20	20.0	0.16	○	1	○
37	5.0	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9	0.48	○	1	×
38	55	0	0.6	250	500	20	20.0	0.14	○	3	○
39	55	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9	0.35	○	3	×

- 注) 1. 残部はZnおよび不可避免的不純物である。  
 2. \*印は本発明の規定する範囲から外れるものであることを表す。  
 3. 備考欄の○印は本発明例、×印は比較例であることを表す。

[0052] Each thing which fulfills the conditions which this invention prescribes that Table 2 shows had low coefficient of friction, its amounts of powdering were few, and chemical conversion nature was excellent. On the other hand, as for that from which one of conditions separates, a synthetically good result was not obtained.

[0053]

[Effect of the Invention] Since a plating layer does not damage the zinc system plating steel plate of this invention at the time of press forming, the press-forming article excellent in the surface appearance is obtained the top where press forming is easy. Moreover, since chemical conversion nature is excellent, it is suitable for the application of an automobile, home electronics, a building material, etc.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-160358  
(P2000-160358A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 3 C 22/83

識別記号

F I  
C 2 3 C 22/83

テ-マ-ト\* (参考)  
4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-334327

(22)出願日 平成10年11月25日(1998.11.25)

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 土岐 保

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内

(72)発明者 堀 雅彦

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内

(74)代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶融亜鉛めっき鋼板

(57)【要約】

【課題】 プレス加工に際してその表面の損傷が無く、成形性、化成処理性などが総合的に優れた溶融亜鉛めっき系鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛めっき層の上に酸化皮膜を備えた亜鉛めっき鋼板であって、該酸化皮膜はFe系酸化物とZn系酸化物および/またはAl系酸化物からなり、その付着量がFeとして $1\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ 、Znおよび/またはAlの量 $(\text{mg}/\text{m}^2)$ が $1\text{mg}/\text{m}^2 \leq (Zn/50 + Al/2) \leq 30\text{mg}/\text{m}^2$  の関係を下記式の関係を満たし、酸化皮膜の表面粗さが算術平均粗さで $1.2\mu\text{m}$ 以下である亜鉛めっき鋼板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき層の上に酸化皮膜を備えた亜鉛系めっき鋼板であって、該酸化皮膜はFe系酸化物とZn系酸化物および/またはAl系酸化物からなり、その付着量がFeとして1～500mg/m<sup>2</sup>、Znおよび/またはAlの量が下記式の間を満たすものであり、かつ、該酸化皮膜の表面粗さが算術平均粗さで1.2μm以下であることを特徴とする溶融亜鉛系めっき鋼板；

$1\text{mg/m}^2 \leq (\text{Zn}/50 + \text{Al}/2) \leq 30\text{mg/m}^2$ 、  
ただし、ZnおよびAlの単位はmg/m<sup>2</sup>。 10

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電製品、建築物等の素材として好適な、プレス成形性に優れた亜鉛系めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、家電製品、建築物等の素材は、プレス成形され、組み立てられ、塗装されて使用されることが多い。これらに使用される素材としては安価で耐食性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板が広く使用されている。溶融亜鉛系めっき鋼板には、耐食性に加えて、プレス成形性、塗装性または塗装下地としての化成処理性、溶接性または接着性などの諸性能が優れていることが重要とされている。

【0003】亜鉛系めっき鋼板の内、溶融亜鉛めっき鋼板はそのめっき層が軟質であるので、プレス成形などの加工時に金型表面を鋼板が摺動する際に、めっき層と金型表面間に着着現象が生じ、めっき表面にすり傷などの表面損傷が発生し、剥離しためっき片が押込み欠陥の原因になるなどの問題がある。溶融亜鉛めっき鋼板を自動車の外装部品などに使用する場合、塗膜密着性やスポット溶接性を改善するために、めっき層をFe-Zn合金とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用される。合金化溶融亜鉛めっき鋼板はプレス成形時に、めっき層の粉化（パウダリング）や、薄片状に剥離する現象（フレーキング）が発生し、金型に剥離片が付着し押込み疵の原因となることがある。

【0004】このような問題点を解決するために、めっき層表面にさらに金属めっきを施したり、各種の酸化物を付着させるなどの方法で、金型とめっき層との間の摺動性を向上させる技術が開示されている。

【0005】特開平3-287784号公報には、Zn酸化物、Mn酸化物およびリン酸とMo酸化物、W酸化物、V酸化物からなる群の1種または2種以上を含む皮膜を表面に備えた亜鉛系めっき鋼板が開示されている。この鋼板はプレス成形性、化成処理性、溶接性を兼ね備えることを目的としたものであるが、一部の金属酸化物が溶解して化成処理液を汚染するという問題がある。

【0006】特開平4-202786号公報および特開 50

平4-202787号公報には、合金化溶融亜鉛めっき層の上に鉄系合金電気めっき層を形成するめっき鋼板の製造方法が開示されている。これらは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上に、表面に微細な凹凸を有する電気めっき層を中間めっき層として設け、その上に鉄系合金電気めっきを施す方法であり上記中間めっき層の効果により、プレス成形時に生じやすいめっき層の亀裂発生を防止し、電着塗装性と成形性を向上させることを目的としたものである。しかしながら、ここに開示されている技術では、溶融めっき層の上に多層の電気めっき層を設ける必要があるため製造コストが高いという問題があった。

【0007】特開平8-158066号公報には、亜鉛系めっき層の上にFe-Ni-O系皮膜を備えた亜鉛系めっき鋼板が開示されている。この鋼板は上記皮膜の付着量が上記皮膜中の金属元素の合計量換算で10～1500mg/m<sup>2</sup>の範囲内にあり、酸素を0.5～30%含有する皮膜を備えるものである。しかしながら、ここに開示されている鋼板は、酸化剤や大気とオゾンとの混合雰囲気中で加熱して、酸素含有量を調整するとあり、酸化剤の補給管理や加熱処理に必要な工程数の増加などのために製造コストが高くなる。また、酸素含有量の管理精度もよくないためプレス成形性の改善効果が十分ではないという問題がある。

【0008】従来の合金化溶融亜鉛めっき鋼板はプレス成形後の化成処理性やスポット溶接性が良好であり、プレス成形性を除けば、自動車の外装用途や家電製品などの素材として良好な性能を持っている。

【0009】合金化溶融亜鉛めっき鋼板が備えている良好な性能を維持しつつプレス成形性を向上させるのが好ましいのであるが、以上述べたように、これまでに開示されている技術では、その改善効果が十分ではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プレス加工に際してその表面の損傷が無く、成形性、化成処理性などが総合的に優れた溶融亜鉛めっき系鋼板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】めっき層表面をめっき層よりも硬質な皮膜で覆うことにより、金型によるめっき層の変形抵抗を少なくし、摺動性を向上させると共に、めっき層との金属接触を防止し、めっき層と金型との間の凝着現象を防止することができる。

【0012】溶融亜鉛めっき層の摺動性の改善のみを目的とするのであれば、硬質でプレス油との相性がよい皮膜、例えばNi、Mn酸化物、あるいは極圧添加剤として実績がある硫化油脂などのS化合物、塩素化パラフィンなどのCl化合物、リン酸亜鉛カルシウムなどのCa化合物などを含有する皮膜をめっき層表面に備えさせ

ればよい。しかしながらこの方法では、これらの皮膜を施した後、化成処理性能の確認、接着剤による接着性能の確認、耐食性の確認など、諸性能を確認する必要がある。例えば自動車外装用の素材であれば、素材の性能の最終的な確認には実車試験評価など多大の費用、工数を要する上、評価結果を得るまでには長期間を要する。

【0013】金属元素の酸化皮膜は極めて硬質なものがあることが知られている。従って、プレス成形性以外の性能を低下させないで摺動性を改善するには、従来から化成処理性やスポット溶接性に対する実績がある合金化溶融亜鉛めっき層と同一または類似の化学組成を有する酸化皮膜を備えるのがよい。

【0014】このような観点から本発明者らは、プレス成形性以外の性能を低下させずに、摺動性を改善でき、しかも設備改造などを必要とせず安価に施せる酸化皮膜として、Fe系、Al系、およびZn系の酸化物に着目し、これらの酸化物の存在状態とめっき鋼板としての各種の性能との関係を詳細に研究した。その結果、これらの酸化物が特定の割合で混在する酸化皮膜とすることでプレス成形性、化成処理性、電着塗装性が共に良好で、しかもコストが安く製造できる条件があることを知見した。

【0015】化成処理性などを良好に維持するには、酸化皮膜の元素を上記のように選択した上で、さらにプレス成形完了までこれらの酸化皮膜が破壊されないようにするのが重要である。酸化皮膜の破壊は特に、皮膜上の凸部で金型との面圧が局所的に増加する部位で発生し易い。このような局所的な部位での面圧増加を少なくするには、平滑で接触面積の大きいめっき表面とするのがよい。

【0016】本発明はこれらの知見を基にして完成されたものであり、その要旨は下記の亜鉛系めっき鋼板にある。

【0017】亜鉛系めっき層の上に酸化皮膜を備えた亜鉛系めっき鋼板であって、該酸化皮膜はFe系酸化物とZn系酸化物および/またはAl系酸化物からなり、その付着量がFeとして1~500mg/m<sup>2</sup>、Znおよび/またはAlの量が下記式の関係を満たすものであり、かつ、該酸化皮膜の表面粗さが算術平均粗さで1.2μm以下であることを特徴とする亜鉛系めっき鋼板；  
 $1\text{mg/m}^2 \leq (\text{Zn}/50 + \text{Al}/2) \leq 30\text{mg/m}^2$ 、  
ただし、ZnおよびAlの単位はmg/m<sup>2</sup>である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】(1) 酸化皮膜；

Fe系酸化物：酸化皮膜中にFe系酸化物を含有させるとめっき層表面の硬さを増し、かつめっき層の金型に対する凝着現象を抑制する作用があるので、酸化皮膜の主成分として含有させる。Fe系酸化物の形態としては例

えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などがあるがこれらに限定する必要はない。

【0020】Fe系酸化物の含有量がFeとして1mg/m<sup>2</sup>に満たない場合には、めっき層が金型に接触した際に破壊されることがあるためにプレス成形性改善効果がない。好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以上である。

【0021】Fe系酸化物の含有量がFeとして500mg/m<sup>2</sup>を超えると、短時間でこれだけの付着量を得るための、Feイオンの供給が必要となり、コスト的に不利になる。このため、Feとして500mg/m<sup>2</sup>以下とする。好ましくは、400mg/m<sup>2</sup>以下である。

【0022】Zn系酸化物およびAl系酸化物：Zn系酸化物とAlの系酸化物はいずれもめっき層の摺動性を向上させてプレス成形性を向上させる作用がある。このため、これらの酸化物付着量は、mg/m<sup>2</sup>単位で表した酸化物中のZnおよび/またはAlの量から、 $(\text{Zn}/50 + \text{Al}/2)$ で求められる値が1mg/m<sup>2</sup>以上とする。好ましくは5mg/m<sup>2</sup>以上である。

【0023】Zn系酸化物およびAl系酸化物の付着量が過度に多くなると化成処理性が劣化する。このため、これらの酸化物の付着量は、前述の $(\text{Zn}/50 + \text{Al}/2)$ で計算される値として30mg/m<sup>2</sup>以下とする。好ましくは20mg/m<sup>2</sup>以下である。ここでZnおよびAlの単位はmg/m<sup>2</sup>である。

【0024】上記式は、酸化物の組成を種々変更しためっき鋼板についてその摺動性および化成処理性を調査し、それらの結果から経験的に求められたものである。上記の係数には、Zn系酸化物よりもAl系酸化物の方が10倍前後硬いことなどが影響しているものと推測される。

【0025】Zn系酸化物としては例えばZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>など、Al系酸化物としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがあるがこれらに限定する必要はない。

【0026】(2) 酸化皮膜の表面粗さ；酸化皮膜表面の凹凸が激しい場合には、プレス成形時などでその凸部が金型で押しつぶされ、その変形抵抗が摩擦係数の増加につながる場合がある。また、凸部の酸化皮膜が金型と接触した際に破壊されめっき層が露出すると、摺動性改善効果が著しく損なわれる。このような不具合を避けるためには、酸化皮膜の表面を平滑にし、局所的な面圧増加が生じないようにする必要がある。

【0027】本発明ではこれを実現するために、酸化皮膜の表面粗さを、JIS-B0601で定義される算術平均粗さ(R<sub>a</sub>)で、1.2μm以下とする。好ましくは、0.9μm以下である。

【0028】(3) めっき層；本発明の酸化皮膜を備えるめっき層としては、公知の各種の亜鉛系めっきが適用できる。例えばめっき層の金属種は、Znの他に、Znと、Fe、Mg、Ni、Cr、Si、Mnおよびミッシュメタルからなる群の内の1種または2種以上とからな

る亜鉛系合金めっきが適用できる。

【0029】母材鋼板とめっき層界面での合金層の発達を抑制してめっき層の成形性をよくするために、めっき層にはAlを含有させるのがよい。その場合のAl含有量は0.05～0.30重量%とするのが好ましい。また、めっき層の耐食性を向上させるために、Alを70重量%以下含有させたものでも構わない。

【0030】めっき層がFe-Zn合金化溶融亜鉛めっきの場合は、めっき層中のFe含有量がめっき層の重量に対して8～15重量%とするのがよい。Fe含有量が8重量%に満たない場合には、めっき層の表面近傍にど相が残存する可能性が高い。ど相は粗大な柱状品を形成しやすく、その場合にはめっき層の表面が粗くなり、めっき鋼板のプレス成形性が損なわれることがある。より好ましくは9重量%以上である。Fe含有量が15重量%を超えるとプレス成形時にパウダリングが発生しやすくなる。より好ましくは12重量%以下である。

【0031】めっき層がFe以外の合金元素を含有する亜鉛系合金めっき層である場合には、その合金元素の含有量は1種当たりで5重量%以下、2種以上の場合にはその合計が10重量%以下とするのがよい。

【0032】めっきの付着量は任意であるが、付着量制御の容易さやパウダリングが発生しないことなどの制約から片面当たり30～150g/m<sup>2</sup>とするのが好ましい。めっきの種類は任意であるが、安価であるので溶融めっきが好適である。しかしながら電気めっき、蒸着めっき、無電解めっきなどでも構わない。

【0033】めっき母材となる鋼板の種類は冷間圧延鋼板や熱間圧延鋼板が好適である。母材の化学組成はTi、Nbなどを必要に応じて含有させた極低炭素鋼、低炭素鋼あるいは高強度鋼板を製造するためにSi、Mn、P、Cr、Ni、Cu、Ti、Nb、Vなどを適宜含有させた合金鋼などが適用できる。溶融亜鉛めっきおよび合金化処理は公知の方法でおこなえばよい。溶融亜鉛めっきを施すのは母材の両面または片面のみのいずれでもよい。

【0034】本発明の亜鉛系めっき鋼板における酸化皮膜形成方法は特に規定するものではないが、以下の方法\*

化学組成 (重量%、残:Feおよび不可避の不純物)									
C	Si	Mn	P	S	solAl	Ti	Nb	N	
0.003	0.02	0.25	0.02	0.01	0.025	0.03	0.01	0.0025	

【0041】上記母材に、以下の条件で溶融亜鉛めっきまたは溶融Zn-Al系合金めっきを施した。溶融亜鉛めっきは、母材を75℃のNaOH溶液で脱脂洗浄し、水素ガス20体積%、残部が窒素ガスからなり露点-40℃の雰囲気中で820℃に加熱し60秒間保持する焼鈍を施した。その後、溶融亜鉛めっき浴温度近傍まで鋼板を冷却し、Alを0.07～0.3重量%含有する460℃の溶融亜鉛めっき浴に2秒間浸漬した後、高圧ガスを吹き付けて付着量を片面当たりで60g/m<sup>2</sup>に調※50

\*で製造するのが容易であり好適である。

【0035】まず、めっき層表面にFe系酸化物を備えさせるには、基材となる亜鉛系めっき鋼板を、Feイオンを含有させたpH2～4程度の酸性溶液に1～30秒程度浸漬してFeをめっき層表面に置換析出させるのが、処理が容易でコストも安価であるので好ましい。所定の付着量を短時間で得るために、Feイオンを含有させた酸性溶液中で電気めっきしても良い。

【0036】Zn系酸化物は、めっき層表面にFe系酸化物を所定量形成させた後、30～250℃に加熱した鋼板を、温度:30～250℃、相対湿度:80%以上の高温高湿雰囲気で保持したり、ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>等の亜鉛系酸化物を水に分散させた溶液を塗布し乾燥して施す方法も好適である。

【0037】Al系酸化物を形成するには、亜鉛系酸化物の場合と同様にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>などのAl系酸化物を分散させたエマルジョン水溶液を塗布し乾燥するのが良い。基材となる亜鉛系めっき鋼板がめっき層をFe-Zn合金とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板である場合には、溶融亜鉛めっき後に施す合金化処理中に、めっき層に含有されているAlが優先的に酸化されるので、この現象を利用してもよい。その場合には、Al系酸化物の量はめっき層中のAl含有量にも依存するので、溶融亜鉛めっきする際のめっき浴のAl濃度を0.09重量%以上とするのがよい。

【0038】酸化皮膜の表面粗さを平滑にするには、めっきする前の母材の表面を平滑にしたり、酸化皮膜を設ける前の合金化溶融亜鉛めっき層の表面を平滑にするなどの方法が好適である。平滑にするには、表面の研削や、表面粗度が小さいロールを用いて軽度の圧延を施す等の方法によれば容易である。

【0039】

【実施例】表1に示す化学組成を有する厚さが0.7mmの冷間圧延鋼板(母材)に、縦型溶融亜鉛めっき装置を用いて以下に記す条件で溶融亜鉛めっきを施した。

【0040】

【表1】

※整し、常温まで冷却して溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。一部の亜鉛めっき鋼板には、さらに、500℃の塩浴に浸漬して15～30秒間保持する合金化処理を施し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板とした。

【0042】また、他の母材を使用して、Zn-5重量%AlまたはZn-55重量%Al-1.6重量%Siからなる溶融めっき浴に浸漬して、溶融Zn-Al系合金めっき鋼板を作製した。上記の各種の鋼板はいずれもその後、表面粗さが0.3～1.5μmの圧延ロールを

用いて調質圧延を施した。その際の伸び率は0.8%とした。

【0043】調質圧延後の鋼板を、pH2とした硫酸水溶液に、 $\text{FeSO}_4$ を種々の割合で溶解して $\text{Fe}$ イオンを10~100g/lの範囲で含有させた溶液に浸漬して、めっき層表面に $\text{Fe}$ を付着させた。上記溶液の温度を20~60℃とし、浸漬時間を変化させて付着量を種々変更した。次いで、上記鋼板温度を30~200℃の範囲で種々の温度に大気中で加熱し、相対湿度98%、温度60℃の大気ガス雰囲気有する処理槽に装入して10秒間保持して、 $\text{Fe}$ と $\text{Zn}$ の酸化を促進させた。また、酸化物中の $\text{Al}$ 量は、めっき浴の $\text{Al}$ 濃度を

変化させて調整した。

【0044】めっき層の化学組成は、それぞれの調質圧延後のめっき鋼板から25mmφの試料片を採取し、 $\text{HCl}$ を10重量%と市販のインヒビターを0.5体積%含有する塩酸溶液を用いてめっき層を溶解し、これをICP分光分析法により測定した。

【0045】酸化皮膜の付着量は、 $\text{Br}_2-\text{CH}_3\text{OH}$ を0.5重量%含有する水溶液（温度は室温）に試験片を浸漬してめっき層を溶解し、残渣を分離し、それを塩酸で再溶解し、これをICP分光分析法により測定した。

【0046】それぞれのめっき鋼板の性能を下記の方法で評価した。

耐バウダリング性：めっき鋼板から直径60mmの円盤状の試験片を採取し、その両面に市販の防錆油を2g/m<sup>2</sup>の割合で塗油し、ポンチ直径：30mm、ダイス孔直径：35.4mm、ダイス肩半径：3mm、しわ押さえ力：500kgfの条件で円筒絞りした。成形品に付

着しためっき剥離片を洗浄除去して成形品の重量を測定

し、円筒絞り試験前の試験片重量との差をめっき層のバウダリング量として評価した。

【0047】摺動性：めっき鋼板から幅30mm、長さ270mmの試験片を採取し、高圧U型成形試験を実施した。

【0048】図1は高圧U型成形試験に使用する試験装置の概要を示す斜視図である。図1で符号1は試験片、2はダイス、5はポンチ、4はビード、6はしわ押さえである。試験片1をダイス2面上に置き、しわ押さえ6の下面に設けられたビード4を介して試験片1に種々のしわ押さえ力を作用させて試験片1をダイス面に押し付け、ポンチ5を下降させてダイス溝3に試験片1を押し込むことにより試験片1をU型に成形する。試験片1の両面には市販の防錆油を2g/m<sup>2</sup>の割合で塗布し、ポンチ5の押し込み速度は60mm/分とし、しわ押さえ力(P)を750~1500kgfの範囲で種々変更してU成形した際のポンチ5に作用させた成形力(F)を測定し、しわ押さえ力の変化に伴う成形力の変化から鋼板表面と工具間の摩擦係数( $\mu$ )を求め、その大小でめっき層の摺動性を評価した。

【0049】化成処理性：試験片を脱脂し、所定の手順にしたがって、市販の処理液を用いて化成処理をおこなった。化成皮膜の均一性をSEMにより観察し下記の基準で化成処理性を評価した。

【0050】

○：均一に皮膜が形成されている。

△：皮膜が形成されていない箇所がある。

×：全く皮膜が形成されていない。

表2に得られた結果を示す。

【0051】

【表2】



試験番号	めっき層化学組成 (wt%) (注1)		酸化皮膜表面粗度 R <sub>a</sub> (μm)	酸化皮膜付着量 (mg/m <sup>2</sup> )					摩擦係数	化成処理性	パウダリング量 (mg)	備考
	Al	Fe		Fe	Zn	Al	Zn + Al 50 + 2					
1	0.2	0	0.6	250	500	20	20.0		0.15	○	2	○
2	0.2	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9		0.25	○	2	×
3	0.2	10	0.9	* 0.5	500	20	20.0		0.28	○	14	×
4	0.2	10	0.9	1.2	500	20	20.0		0.25	○	14	○
5	0.2	10	0.9	11	500	20	20.0		0.21	○	15	○
6	0.2	10	0.9	102	500	20	20.0		0.18	○	15	○
7	0.2	10	0.9	250	500	20	20.0		0.17	○	15	○
8	0.2	10	0.9	480	500	20	20.0		0.15	○	15	○
9	0.2	10	0.9	250	19	1	* 0.9		0.30	○	14	×
10	0.2	10	0.9	250	49	1	1.5		0.25	○	14	○
11	0.2	10	0.9	250	98	1	2.5		0.23	○	15	○
12	0.2	10	0.9	250	260	1	5.7		0.20	○	15	○
13	0.2	10	0.9	250	500	1	10.5		0.19	○	15	○
14	0.2	10	0.9	250	780	1	16.1		0.18	○	15	○
15	0.2	10	0.9	250	1120	1	22.9		0.17	○	15	○
16	0.2	10	0.9	250	1465	1	29.8		0.16	○	16	○
17	0.2	10	0.9	250	1630	1	* 33.1		0.14	△	16	×
18	0.2	10	0.9	250	49	0.5	1.2		0.26	○	14	○
19	0.2	10	0.9	250	49	1	1.5		0.25	○	14	○
20	0.2	10	0.9	250	49	5	3.5		0.22	○	14	○
21	0.2	10	0.9	250	49	12	7.0		0.20	○	14	○
22	0.2	10	0.9	250	49	20	11.0		0.19	○	15	○
23	0.2	10	0.9	250	49	38	20.0		0.17	○	15	○
24	0.2	10	0.9	250	49	67	29.5		0.16	○	15	○
25	0.2	10	0.9	250	49	65	* 33.5		0.14	△	15	×
26	0.2	10	0.9	250	280	5	7.7		0.20	○	14	○
27	0.2	10	0.9	250	250	38	24.2		0.17	○	14	○
28	0.2	10	0.9	250	1120	5	24.9		0.16	○	15	○
29	0.2	10	0.9	250	780	20	25.6		0.16	○	15	○
30	0.2	10	0.9	250	1630	65	* 65.1		0.12	×	18	×
31	0.2	7	* 1.2	250	500	20	20.0		0.28	○	13	×
32	0.2	8	1.2	250	500	20	20.0		0.18	○	16	○
33	0.2	14	0.9	250	500	20	20.0		0.16	○	18	○
34	0.2	10	0.7	250	500	20	20.0		0.15	○	16	○
35	0.2	10	1.2	250	500	20	20.0		0.22	○	15	○
36	0.2	10	* 1.4	250	500	20	20.0		0.28	○	15	×
35	0.2	10	* 1.6	250	500	20	20.0		0.30	○	15	×
36	5.0	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9		0.48	○	1	○
37	5.0	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9		0.14	○	3	○
38	55	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9		0.35	○	3	×
39	55	0	0.6	* 0	20	1	* 0.9		0.35	○	3	×

注) 1. 残部はZnおよび不可避的不純物である。

2. \*印は本発明の規定する範囲から外れるものであることを表す。

3. 備考欄の○印は本発明例。×印は比較例であることを表す。

【0052】表2からわかるように本発明が規定する条件を満たすものはいずれも摩擦係数が低く、パウダリング量が僅かで化成処理性が優れていた。これに対し、いずれかの条件が外れるものは総合的に良好な結果が得られなかった。

【0053】

【発明の効果】本発明の亜鉛系めっき鋼板はプレス成形時にめっき層が損傷しないのでプレス成形が容易である上、表面外観が優れたプレス成形品が得られる。また、\*

\*化成処理性が優れているので、自動車、家電製品、建築材料などの用途に好適である。

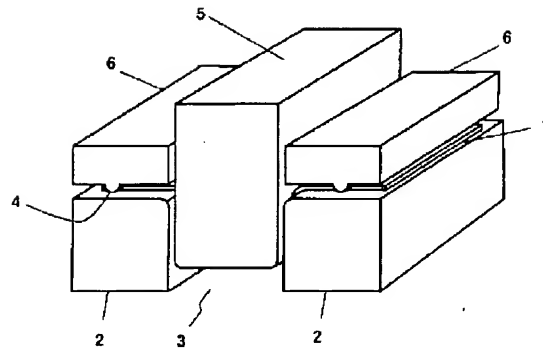
【図面の簡単な説明】

【図1】高圧U型成形試験に使用する試験装置の概要を示す斜視図である。

40 【符号の説明】

1：試験片、2：ダイス、3：ダイス溝、4：ビード、5：ボンチ、6：しわ押さえ。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 竹林 浩史  
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内

(72)発明者 広瀬 洋三  
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA08  
BB03 BB09 BB10 CA13 CA18  
CA33 CA41 DA01 DA03 DA16  
EA03 EB11